



PATENT
1188-0116P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Tomoaki MATSUGI et al. Conf.: 7868
Appl. No.: 10/681,181 Group: Unknown
Filed: October 9, 2003 Examiner: UNKNOWN
For: BRANCHED OLEFIN COPOLYMER, PROCESS FOR
PRODUCING THE SAME, AND USE THEREOF

L E T T E R

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

FEB 12 2004

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2002-298420	October 11, 2002

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By 
Marc S. Weiner, #32,181

MSW/sh
1188-0116P

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

Attachment(s)

TOMOAKI MATSUGI et al.
10/681,181 Filed 10/9/03
Birch, Stewart, Kolasch +
Birch LLP
703-205-8000
1188-116P

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 0 月 1 1 日
Date of Application:

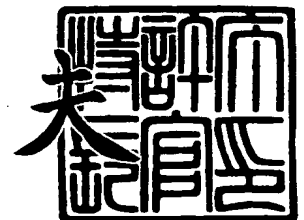
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 9 8 4 2 0
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 2 9 8 4 2 0]

出 願 人 三 井 化 学 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 3 年 9 月 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 3 9 2 4

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0001608

【提出日】 平成14年10月11日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F210/00
C08L 23/00

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 松木 智昭

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 金子 英之

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 松尾 真吾

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 川原 信夫

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 古城 真一

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 柏 典夫

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代表者】 中西 宏幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005278

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

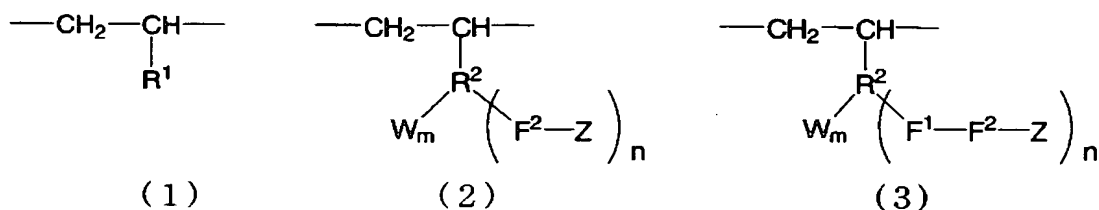
【発明の名称】 分岐型極性基含有オレフィン共重合体およびその製造法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（１）で表される構成単位（Ａ）と、下記一般式（２）で表される構成単位（Ｂ）および下記一般式（３）で表される構成単位（Ｃ）から選ばれる少なくとも一種の構成単位を含むことを特徴とする分岐型極性基含有オレフィン共重合体；

【化 1】



（一般式（１）における R^1 は水素原子または炭素原子数 1 ～ 18 の直鎖状もしくは分岐状の脂肪族炭化水素基を示し、一般式（２）および一般式（３）における R^2 は炭素原子数 1 ～ 18 の直鎖状もしくは分岐状の脂肪族もしくは芳香族の炭化水素基を示し、一般式（３）における F^1 はヘテロ原子またはヘテロ原子を含む基を示し、一般式（２）および一般式（３）における F^2 は不飽和基を含む基を示し、 Z はラジカル重合によって得られる重合体セグメントを示し、 W はアルコール性水酸基、フェノール性水酸基、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、酸無水物基、アミノ基、エポキシ基、シロキシ基およびメルカプト基から選ばれる基を示し、 n は 1 ～ 3 の整数、 m は 0、1 または 2 であり、 n が 2 または 3 のとき Z は互いに同一でも異なってもよく、 m が 2 のとき W は互いに同一でも異なってもよく、 W は R^1 の同一または異なる原子に環状構造で結合していても良い。）

【請求項 2】

上記一般式（３）において、 F^1 で表される基が、エステル基、アミド基、ケトン基、ウレタン基、チオエステル基から選ばれる基を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の分岐型極性基含有オレフィン共重合体。

【請求項 3】

上記一般式 (2) および (3) において、F²で表される不飽和基を含む基が、カルボニル基、シアノ基、スルフォニル基、およびアリール基から選ばれる不飽和基を含み、且つこれらの不飽和基が炭素原子 1 原子を挟んで重合体セグメント Z に結合することを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の分岐型極性基含有オレフィン共重合体。

【請求項 4】

上記一般式 (1) で表される構成単位の割合が 10 モル % 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 に記載の分岐型極性基含有オレフィン共重合体。

【請求項 5】

次の工程 1、工程 2 および工程 3 を順次実施することを特徴とする請求項 1 から 4 に記載の分岐型極性基含有オレフィン共重合体の製造法。

(工程 1) 水酸基、カルボン酸基、エステル基、アミノ基、エポキシ基、シラノール基、および酸無水物基から選ばれる少なくとも一つ以上の官能基 (P) を含む極性基含有オレフィン (Q) を合成する工程。

(工程 2) ラジカル重合開始能を有する基を前記官能基 (P) に付与する工程。

(工程 3) エチレン、炭素数 3 から 20 の α -オレフィン、および極性基含有オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィン (R) をラジカル重合することによって、分岐型極性基含有オレフィン共重合体の一般式 (2) または一般式 (3) で示される構成単位中の重合体セグメント (Z) を付与する工程。

【請求項 6】

官能基 (P) が、一級水酸基または無水マレイン酸基であることを特徴とする請求項 5 に記載の分岐型極性基含有オレフィン共重合体の製造法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明が属する技術分野】**

本発明は分岐型極性基含有オレフィン共重合体、およびその製造方法に関し、さらに詳しくは、分岐部分がラジカル反応によって形成される分岐型極性基含有

オレフィン共重合体、およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

一般にポリオレフィンは、成形性、耐熱性、機械的特性、衛生適合性、耐水蒸気透過性などに優れ、成型品の外観が良好であるなどの特長を有することから、押出成型品、中空成型品、射出成型品などに広く使用されている。

しかし、一般にポリオレフィン分子中に極性基を含まないため、ナイロン、EVOHなどの極性樹脂との相溶性、極性樹脂や金属との接着性が低く、これらの材料とブレンドして利用したり、積層して利用したりすることが困難であるという問題があった。

【0003】

このような問題を解決するために、従来ポリオレフィンに極性基含有モノマーをグラフトして、極性樹脂との親和性を向上させる方法が広く行われている。しかし、この方法ではグラフト反応と並行してポリオレフィン同士の分子間架橋や分子鎖の切断が起こるため、グラフト重合体と極性樹脂との粘度マッチングが難しいことや、相溶性が十分でない場合があった。また、分子間架橋によって生成するゲル分や、分子鎖の切断によって成形物の外観が悪くなる場合もあった。

【0004】

特開平2-51511号公報および特開平3-177403号公報等には、 α -オレフィンと極性基含有モノマーを、チタン触媒やバナジウム触媒を用いて共重合する方法が記載されている。この方法によれば上記のような分子同士の架橋や分子鎖の切断は起きにくくなるが、得られる共重合体の分子構造が不均一、すなわち分子量分布が広い、あるいはインバージョン含量が多いが故に、極性物質との界面への極性基の配向が十分でなく、結果として極性物質に対する接着性、相溶性などが十分でない場合があった。

【0005】

本出願人による特開2002-145947や特開2002-155109によれば、上記の大部分の問題点が解決できる新しい分岐型の極性基含有オレフィン共重合体、その製造方法、それを含む熱可塑性樹脂組成物およびこれらの用途が開示されている。この

開示によれば、分岐型の極性基含有オレフィン共重合体の分岐部分はアニオン重合、開環重合、重縮合のいずれかの方法によって調製・付与されるとしている。しかし、前記の鎖長延長反応のいずれも原料モノマーが限定されたり、リチウム金属等不安定な原料の使用が避けられないという問題点がある。また重縮合では原料モノマーが限定されること以外に反応条件の厳しいことが多くポリマーの劣化などを引き起こす場合もあった。このような見地から更なる改良の余地が残されていた。

【0006】

また、T. C. Chungらによる、Macromolecules, 26(1993)3467-3471や Prog. Polym. Sci. 27(2002)39-85によれば、ポリオレフィン主鎖末端または側鎖末端に9-BBNのようなアルキルボランを付加し、酸素の共存下、メタクリル酸メチルなどをラジカル重合させることで極性基含有オレフィン共重合体を得る手法が報告されている。しかし、本手法で用いられるアルキルボランは高価であり、工業化に不利である。また、MMAの重合温度が室温から60℃での不均一条件での重合例の報告しかなく、活性末端がより均一でかつ速度的に有利な高温での重合はなされていない。さらに、本手法では、酸素を用いラジカル重合開始末端を発生させなければならないため、重合時に残存する酸素の影響でラジカル重合反応が抑制されたりボレートやボロネートに酸化され、正規の活性種になり得ないことが指摘されており、このことが、ラジカル重合部の構造を制御することを難しくしている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の課題を解決するために行われたものであり、すなわち、金属または極性樹脂との接着性や相溶性などに優れ、特に分岐部分に様々な官能基を含む極性基含有オレフィン共重合体、およびその効率的な製造方法を提供することを目的としている。

【0008】

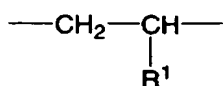
【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、下記一般式(1)で表される構成単位(A)と、下記一

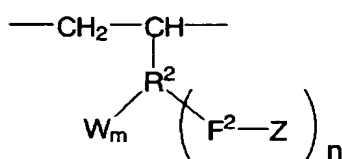
一般式 (2) で表される構成単位 (B) および下記一般式 (3) で表される構成単位 (C) から選ばれる少なくとも一種の構成単位を含むことを特徴とする分岐型極性基含有オレフィン共重合体、

【0009】

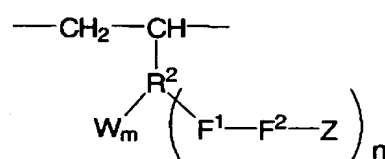
【化2】



(1)



(2)



(3)

(一般式 (1) における R¹ は水素原子または炭素原子数 1 ~ 18 の直鎖状もしくは分岐状の脂肪族炭化水素基を示し、一般式 (2) および一般式 (3) における R² は炭素原子数 1 ~ 18 の直鎖もしくは分岐状の脂肪族もしくは芳香族の炭化水素基を示し、一般式 (3) における F¹ はヘテロ原子またはヘテロ原子を含む基を示し、一般式 (2) および一般式 (3) における F² は不飽和基を含む基を示し、Z はラジカル重合によって得られる重合体セグメントを示し、W はアルコール性水酸基、フェノール性水酸基、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、酸無水物基、アミノ基、エポキシ基、シロキシ基およびメルカプト基から選ばれる基を示し、n は 1 ~ 3 の整数、m は 0、1 または 2 であり、n が 2 または 3 のとき Z は互いに同一でも異なってもよく、m が 2 のとき W は互いに同一でも異なってもよく、W は R¹ の同一または異なる原子に環状構造で結合していても良い。)

次の工程 1、工程 2 および工程 3 を順次実施することによって製造する方法に関し、このような発明によって前記の課題が達成される。

【0010】

(工程 1) 水酸基、カルボン酸基、エステル基、アミノ基、エポキシ基、シラノール基、および酸無水物基から選ばれる少なくとも一つ以上の官能基 (P) を含む極性基含有オレフィン共重合体 (Q) を合成する工程。

(工程 2) ラジカル重合開始能を有する基を前記官能基 (P) に付与する工程。

(工程 3) エチレン、炭素数 3 から 20 の α - オレフィン、および極性基含有オ

レフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィン (R) をラジカル重合することによって、分岐型極性基含有オレフィン共重合体の、一般式 (2) または一般式 (3) で示される構成単位中の重合体セグメント (Z) を付与する工程。

【0011】

【発明の実施の形態】

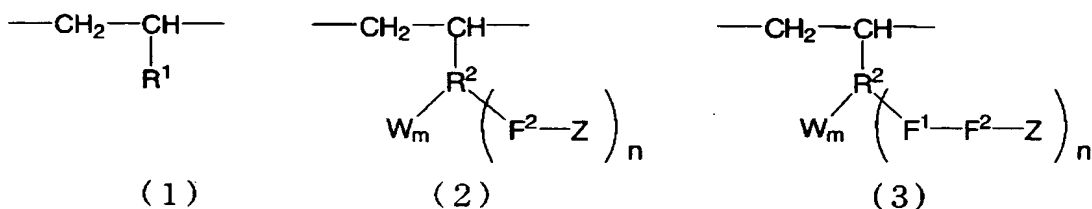
以下、本発明に係る分岐型極性基含有オレフィン共重合体およびその製造方法について具体的に説明する。尚、本発明における分岐型極性基含有オレフィン共重合体とは、側鎖が主鎖中のみに結合するものに限らず、主鎖末端に結合するものも含む。

分岐型極性基含有オレフィン共重合体

本発明の分岐型極性基含有オレフィン共重合体は、下記一般式 (1) で表される構成単位 (A) と、下記一般式 (2) で表される構成単位 (B) および下記一般式 (3) で表される構成単位 (C) から選ばれる少なくとも一種の構成単位を含む特徴を持つ。

【0012】

【化 3】



一般式 (1) において、 R^1 は水素原子または炭素原子数 1 ~ 18 の直鎖状もしくは分岐状の脂肪族炭化水素基を示す。炭素原子数 1 ~ 18 の直鎖状または分岐状の脂肪族炭化水素基としては、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、2-メチルプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、1,1-ジメチルプロピル、2,2-ジメチルプロピル、ペンチル、ネオペンチル、*n*-ヘキシル、1-エチル-1-メチルプロピル、1,1-ジエチルプロピル、2-エチルヘキシル、オクチル、デシル、ドデシルなどが挙げられる。これらの中では、炭素原子数 1 ~ 10、特に炭素原子数 1 ~ 6 のものが好ましい。

【0013】

次に、一般式(2)および一般式(3)における各符号の意味および好ましい例について説明する。

一般式(2)における R^2 は炭素原子数1~18の直鎖もしくは分岐状の脂肪族もしくは芳香族の炭化水素基を示し、前記の R^1 と同様な基を例示することができる。これらの中では、炭素原子数1~10、特に炭素原子数1~6のものが好ましい。

【0014】

一般式(2)および一般式(3)における F^2 は、後述する重合体セグメントZと共に結合する、不飽和基を含む基を示す。不飽和基としては、カルボニル基、シアノ基、スルフォニル基、およびアリール(aryl)基を例示することができるがこれらの中では、カルボニル基またはアリール基が好ましい。 F^1 と F^2 は通常、直接結合または炭素数1~15の直鎖状または分岐状の二価炭化水素基を介して結合する。このような炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、メチルエチレン基、プロピレン基、ブチレン基等を例示することができるが、好ましくは直接結合またはメチレン基を介して結合する。

【0015】

F^2 と重合体セグメントZとの結合は、通常は F^2 に含まれる不飽和基が炭素原子1原子を挟むようにして重合体セグメントZに結合する。好ましくは、不飽和基はメチレン基またはメチレン基の水素原子が共に置換されたメチレン基(以下の説明では「二置換メチレン基」と呼ぶ場合がある。)を介して結合する。このような二置換メチレン基の総炭素数は通常3~10、好ましくはジメチルメチレン基である。本発明で重要であることは、メチレン基または二置換メチレン基のメチレン炭素上にラジカル点が発生した場合に、隣接する前記不飽和基と共役構造をとることができる官能基配置を取らなければならないことである。前記の不飽和基として、カルボニル基、シアノ基、スルフォニル基、またはアリール基が好ましいのはこの理由による。アリール基としてはフェニル基や、芳香核水素が炭素数1~5のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子などで一つ以上置換された基を挙げることができる。不飽和基としては、カルボニ

ル基またはアリール基が好ましい。

【0016】

一般式(3)における F^1 は、ヘテロ原子またはヘテロ原子を含む基を示す。ヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、ケイ素原子、リン原子を例示することができるが、これらの中では酸素原子が好ましい。ヘテロ原子を含む基としては、エステル基、アミド基、ケトン基、ウレタン基、またはチオエステル基を例示できるが、これらの中ではエステル基が特に好ましい。

【0017】

一般式(2)および一般式(3)における W は、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、酸無水物基、アミノ基、エポキシ基、シラノール基およびメルカプト基から選ばれる基を示すが、これらの中ではカルボン酸基、アルコール性水酸基が好ましい。

一般式(2)および一般式(3)における n は1~3の整数、 m は0、1または2であり、 n が2または3のとき Z は互いに同一でも異なってもよく、 m が2のとき W は互いに同一でも異なってもよく、 W は R^1 の同一または異なる原子に環状構造で結合していても良い。

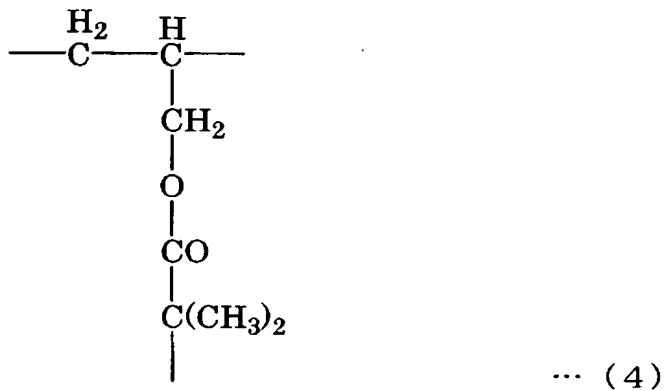
一般式(2)で表される構成単位の例としては下記式(4)で表される構成単位を例示することができる。

【0018】

一般式(2)で表される構成単位(B)の例としては下記式(4)で表される構成単位を例示することができる。

【0019】

【化 4】



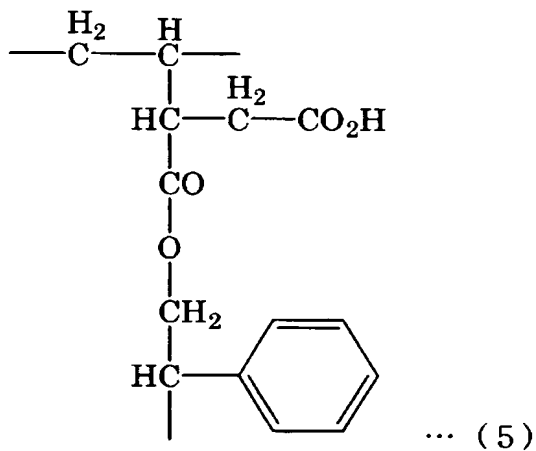
上式 (4) で示される骨格は、一般式 (2) における $m=0$ 、 $n=1$ であり、一般式 (3) における R^2 がメチレン基、 F^2 が $-\text{O}-\text{CO}-\text{C}(\text{Me})_2-$ であり、 F^2 中の不飽和基がカルボニル基である骨格に相当する。

【0020】

一般式 (3) で表される構成単位 (C) の例としては下記式 (5) で表される構成単位を例示することができる。

【0021】

【化 5】



上式 (5) で示される骨格は、一般式 (3) における $m=1$ 、 $n=1$ であり、カルボキシル基 ($-\text{CO}_2\text{H}$) が一般式 (3) における W を示し、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 基と結合するエチレン基が R^2 を示し、このエチレン基から伸びるエステル基 ($-\text{CO}_2-$) が F^1 に対応し、 F^2 が $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$ であり、 F^2 中の不飽和基がフェニル基である骨格に相当する。

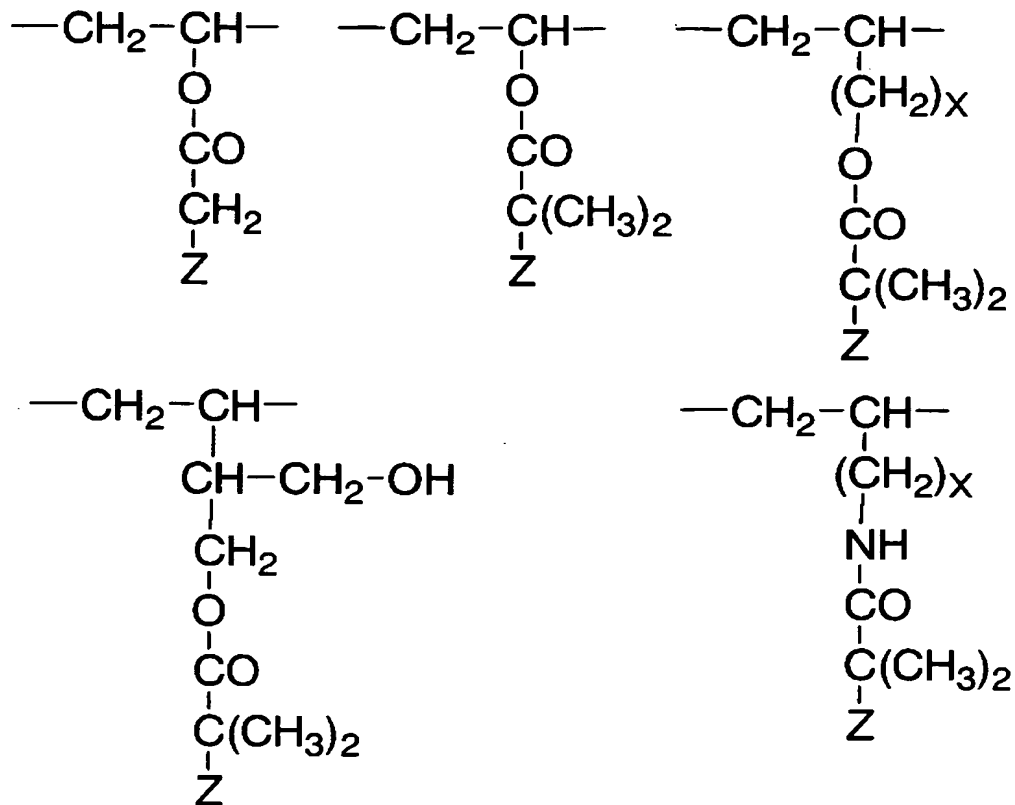
【0022】

以下に一般式(2)表される構成単位(B)および一般式(3)で表される構成単位(C)の中で好ましい形態を化学式で例示する。

[一般式(2)で表される構成単位(B)の例示]

【0023】

【化6】

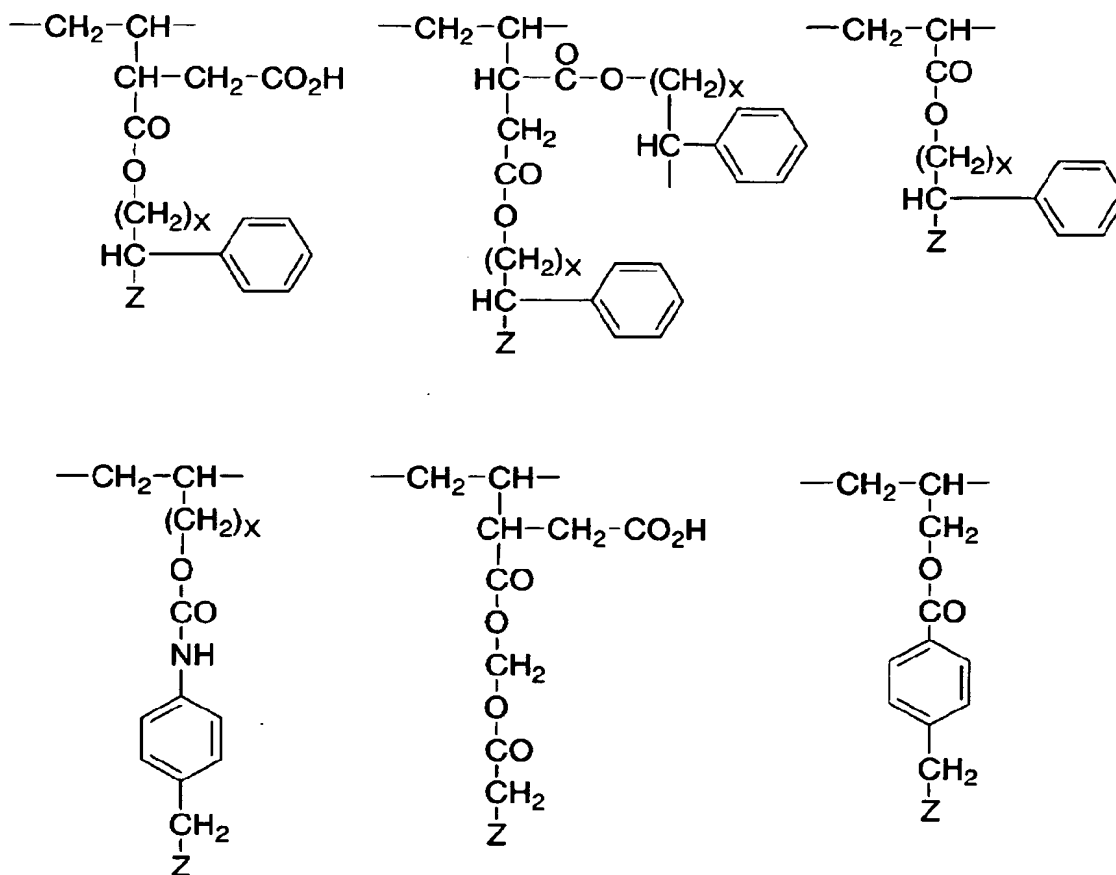


ただし、上記式(化6)中のxは、0～15の整数を表す。

[一般式(3)で表される構成単位(C)の例示]

【0024】

【化 7】



ただし、上記式（化 7）中の x は、0 ～ 15 の整数を表す。

【0025】

一般式（2）および一般式（3）における Z は、ラジカル重合によって得られる重合体セグメントを示す。このような重合体セグメントは、ラジカル反応で重合しうるモノマーの重合体であり、具体的には、〔分岐型極性基含有オレフィン共重合体の製造方法〕の項で後述する、エチレン、炭素数 3 から 20 の α -オレフィン、および極性基含有オレフィン、から選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンのラジカル重合体である。重合体セグメント Z の分子量は特に限定されないが、例えば重量平均分子量で、100 ～ 100000、好ましくは、500 ～ 50000 の範囲である。なお、 Z の末端はラジカル重合開始官能基（ P ）に由来する残基や重合停止の為に添加された化合物由来の残基が付加する場合がある。

【0026】

本発明の分岐型極性基含有オレフィン共重合体は、前記一般式（１）で表される構成単位（Ａ）と、前記一般式（２）で表される構成単位（Ｂ）および前記一般式（３）で表される構成単位（Ｃ）から選ばれる少なくとも一種の構成単位を含む。すなわち、本発明の分岐型極性基含有オレフィン共重合体は、構成単位（Ａ）を必須成分として含み、構成単位（Ｂ）および構成単位（Ｃ）の両方またはいずれか一つを含む。構成単位（Ａ）と、構成単位（Ｂ）および構成単位（Ｃ）の合計とのモル比（（Ａ）：（（Ｂ）＋（Ｃ））が、通常 99.95：0.05～10：90、好ましくは 99.9：0.1～30：70 である。

次いで、本発明に係わる分岐型極性基含有オレフィン共重合体の製造方法について詳述する。

【0027】

分岐型極性基含有オレフィン共重合体の製造法

本発明の分岐型極性基含有オレフィン共重合体は、次の工程 1、工程 2 および工程 3 を順次実施することによって製造される。

（工程 1）水酸基、カルボン酸基、エステル基、アミノ基、エポキシ基、シラノール基、および酸無水物基から選ばれる少なくとも一つ以上の官能基（P）を含む極性基含有オレフィン共重合体（Q）を合成する工程。

（工程 2）ラジカル重合開始能を有する基を前記官能基（P）に付与する工程。

（工程 3）エチレン、炭素数 3 から 20 の α -オレフィン、および極性基含有オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィン（R）をラジカル重合することによって、分岐型極性基含有オレフィン共重合体の一般式（2）または一般式（3）で示される構成単位中の重合体セグメント（Z）を付与する工程。

【0028】

以下、各工程別に本発明の製造方法について詳細に述べる。

工程 1 は、水酸基、カルボン酸基、エステル基、アミノ基、エポキシ基、シラノール基、および酸無水物基、から選ばれる少なくとも一つ以上の官能基（P）を含む極性基含有オレフィン共重合体（Q）を合成する工程である。極性基含有オレフィン共重合体（Q）は、例えば、（Q-1）特開 2002-155109、（Q-2）特開 2000-

29031、(Q-3) 特開平8-109218、および(Q-4) 特開2002-167412等において開示されている公知の方法によって製造することができる。具体的には、エチレン、あるいはプロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセンのような炭素原子数3～20の α -オレフィン；アリルアルコール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オールのような炭化水素部分が直鎖状である不飽和アルコール類；5-ヘキセン酸、6-ヘプテン酸、7-オクテン酸、8-ノネン酸、9-デセン酸のようなアルケニルカルボン酸類；3-ブテン酸メチル、5-ヘキセン酸メチル、6-ヘプテン酸メチルのようなアルケニルカルボン酸エステル類；アリルアミン、5-ヘキセンアミン、6-ヘプテンアミンのようなアルケニルアミン類；(2,7-オクタジエニル) コハク酸無水物、ペンタプロペニルコハク酸無水物および上記アルケニルカルボン酸基である化合物の例示において、カルボン酸基をカルボン酸無水基に置き換えた化合物などなアルケニル基含有酸無水物類、を既知のチーグラナーナツタ触媒やメタロセン触媒を用いて共重合することによって製造することが可能である。

【0029】

また、押出機の中で、溶融体としてポリオレフィンをグラフト化する事によって、極性基含有オレフィン共重合体を得る技術は周知であり、特にエチレン性不飽和カルボン酸およびその誘導体をグラフトしたポリオレフィン、特に無水マレイン酸グラフトポリオレフィンは、当業者によって工業化されている。代表的には高い剪断応力のかかる条件下で無水マレイン酸と溶融オレフィン系重合体を反応させることによって得られる。

【0030】

このような極性基含有オレフィン共重合体(Q)には、アルコール性水酸基、一級アミノ基、二級アミノ基、カルボン酸基、エステル基、シラノール基、酸無水物基、エポキシ基などの官能基(P)が容易に導入される。極性基含有オレフィン共重合体(Q)の分子量は重量平均分子量で通常、500～500000、好ましくは2000～200000の範囲である。

【0031】

工程2は、ラジカル重合開始能を有する基を前記官能基(P)に付与する工程

である。ラジカル重合開始能を有する基を持つ化合物に求められる性能は、1) 官能基 (P) と化学結合しうる官能基 (R) を保有していること、および 2) ラジカル重合開始能を有する基 (S) を持つこと、の二点である。前記のように極性基含有オレフィン共重合体 (Q) は、官能基 (P) として水酸基、カルボン酸基、エステル基、シラノール基、アミノ基または酸無水物基を含む共重合体である。1) の要件を満たすためには、官能基 (P) と反応し、化学結合しうる官能基 (R) を持たなければならない。このような官能基 (R) としては、例えば、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基、アミノ基、カルボン酸基、エステル基、アルキルハライド基、酸無水物基、カルボン酸ハライド基等を例示することが出来るが、これらに限定されない。一方、2) の要件については、例えば *Trend Polym. Sci.*, (1996), 4, 456 の成書で開示されているように、ニトロキシドを有する基を結合し熱的な開裂によりラジカルを発生させるものや *Macromolecules*, (1995), 28, 1721 や *Science*, (1996), 272, 866 の成書で開示されているように、末端ハロゲン原子を有し RuCl や CuCl などの金属を添加することによりラジカルを発生させるもの等を例示することができる。

【0032】

ラジカル重合開始能を有する基 (S) を持つ化合物としては、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニル-1-オキシ (TEMPO) 基、4-ヒドロキシー-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニル-1-オキシ基、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシ基、3-アミノ-2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシ基、3-カルボキシーブロモ基、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシ基、ジ-tert-ブチルニトロキシ基、ブロモ基、クロル基、等の化合物を例示することができる。これらの化合物の中では、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニル-1-オキシ (TEMPO) 基、ブロモ基が好ましい。

【0033】

極性基含有オレフィン共重合体 (Q) 中の官能基 (P) にラジカル重合開始能を有する基 (S) を付与するために行われる、極性基含有オレフィン共重合体 (Q) とラジカル重合開始能を有する基 (S) を持つ化合物との反応条件は、一般に

、脱水有機溶媒全般を用いることができるが、好ましくは、トルエン、ベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、などのポリオレフィンとの親和性の高い炭化水素系の有機溶媒中で、0℃～120℃の温度範囲で反応を行う。反応は、均一系、不均一系どちらでも良いが、均一系のほうが好ましい。反応が進行しにくい場合は、硫酸や蟻酸やパラトルエンスルホン酸などのブレンステッド酸または塩化アルミニウムなどのルイス酸を触媒として用いることがある。反応により水の発生を伴う場合、無水硫酸マグネシウムやモレキュラーシーブスを添加したり、ディーンスタークを用い還流条件で水を除くことで効率的に反応を進行させることができる場合もある。(P) に対し、添加する (S) を持つ化合物の割合は、通常、(P) : (S) を持つ化合物 = 1 : 0.1 ~ 1 : 100 であるが好ましくは、(P) : (S) を持つ化合物 = 1 : 1 ~ 1 : 30 である。反応により得られたラジカル重合開始基を有す極性基含有オレフィン共重合体は、メタノールやアセトンで析出させ、濾過するとともに (S) が溶解する溶媒で洗浄することで、容易に未反応の (S) を持つ化合物を除去することができる。

【0034】

工程 3 は、エチレン、炭素数 3 から 20 の α -オレフィン、および極性基含有オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィン (R) をラジカル重合することによって、前記工程 (2) で得られた生成物に、重合体セグメント (Z) を付与する工程である。

ラジカル重合反応で用いられる炭素数 3 から 20 の α -オレフィンとしては、前記の極性基含有オレフィン共重合体 (Q) の製造時に使用されるモノマーと同一の化合物を例示できる。これらの中では、スチレン、4-メチルスチレン、ヘキセン、ブタジエンが好ましい。極性基含有オレフィンとしても、前記の極性基含有オレフィン共重合体 (Q) の製造時に使用されるモノマーと同一の化合物を例示できる。これらの中ではアクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-*i*-プロピル、アクリル酸-*n*-ブチル、アクリル酸-*t*-ブチル、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸-*i*-プロピル、メタクリル酸-*n*-ブチル、メタクリル酸-*t*-ブチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、4-クロロスチレン、

4-トリフルオロスチレン、4-メトキシカルボニルスチレン、アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、2,5-ニルボルネン-2,3-ジカルボン酸が好ましい。

【0035】

本発明に関わるラジカル重合は、必要に応じて触媒の共存下で実施される。このような触媒としては、CuBr、CuCl、RuCl、RuCl₂、FeCl、FeCl₂などを例示することができる。触媒を用いる場合、その使用量は(S)に対し、0.5~3等量、好ましくは1.0~2等量である。また、反応系中での触媒の溶解性を上げるために、配位性の脂肪族アミン、芳香族アミン類を添加することや、反応促進剤としてのアルコキシアリミニウムを添加することもある。

【0036】

次に、重合反応の条件について詳細に述べる。一般に、有機溶媒全般を用いることができるが、好ましくは、トルエン、ベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、などのポリオレフィンとの親和性の高い炭化水素系の有機溶媒中で行う。副反応を抑えるため、用いる溶媒中に含まれる酸素を除去しておくことが好ましい。0℃~200℃の温度範囲、更に好ましくは、60℃~130℃の温度範囲で、不活性雰囲気下で反応を行う。反応は、均一系、不均一系どちらでも良いが、均一系のほうが好ましい。ラジカル重合性の前記モノマーは、目的とする分子量により添加量をコントロールされるが、通常、ラジカル重合開始能を有する基(S)に対し、モル比で(S):(モノマー)=1:2~1:1000、好ましくは、1:5~1:500を添加する。メタノールまたはイソブチルアルコールで反応を停止した後、大量のメタノールに注ぎポリマーを析出させ、濾別し、減圧乾燥機で乾燥させる。更に、得られたポリマーをソックスレー抽出装置を用い、アセトンやTHFなどの極性溶媒で処理することで、副生したホモラジカル重合体を除去することが可能である。

【0037】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

〔実施例 1〕

(2-ブロモイソブチリル基修飾 PE の調製)

エチレン/10-ウンデセン-1-オール共重合ポリマー ($M_w = 47200$, $M_w/M_n = 1.98$, コモノマー含量 $3.6 \text{ mol}\%$) 12 g を、脱気窒素置換された 1 L 2口ナスフラスコに入れ、乾燥トルエン 500 ml 、トリエチルアミン 32 ml 、2-ブロモイソ酪酸ブロミド 12.9 ml をそれぞれ添加し、 80°C に昇温し、2時間加熱撹拌した。反応液をメタノール 2 L に注ぎ析出したポリマーをガラスフィルターで濾過した。このとき、ガラスフィルター上のポリマーをメタノール 100 ml で3回、 1 N 塩酸 100 ml で1回、メタノール 100 ml で2回順次洗浄した。ポリマーを 50°C 、 10 Torr の減圧条件下で10時間乾燥させた。 $^1\text{H-NMR}$ の結果、末端OH基の 99% が2-ブロモイソ酪酸基で修飾されたポリマー (2-ブロモイソ酪酸基修飾 PE) を得た。

【0038】

(PE-g-PMMA-1 の製造)

脱気窒素置換された 100 ml シュレンクフラスコに塩化銅 (I) 215 mg (1.50 mmol)、 $\text{N, N, N', N'', N'''}\text{-ペンタメチルジエチルトリアミン}$ の 2 M $o\text{-キシレン}$ 溶液 1.50 ml (3.0 mmol)、メタクリル酸メチル 0.80 ml (7.5 mmol)、 $o\text{-キシレン}$ 27.7 ml を入れセプタムキャップを取り付けた。freeze pump and thaw法により、溶液に溶けこむ酸素を除去した均一溶液 (A) を調製した。別の脱気窒素置換された 100 ml シュレンクフラスコに前記のポリマー (2-ブロモイソ酪酸基修飾 PE) 1.50 g (1.50 mmol の末端修飾基を有す) を入れ、セプタムキャップを取り付けた。このシュレンクに、前述の溶液 (A) を移液し、 120°C に昇温し、5時間反応させた。反応混合物を室温に冷却した後、メタノール約 5 ml を加え反応を停止させ、更に、 500 ml のメタノールに注ぎ一晚撹拌した。析出したポリマーをガラスフィルターで濾別し、ポリマーを 80°C 、 15 Torr の減圧条件下で10時間乾燥させた。 $^1\text{H-NMR}$ 測定より $9.1 \text{ wt}\%$ のメタクリル酸メチル重合体を有する分岐型極性基含有オレフィン共重合体 (PE-g-PMMA-1) を得た。

【0039】

〔実施例 2〕

(PE-g-PMMA-2の製造)

脱気窒素置換された 100 ml シュレンクフラスコに塩化銅 (I) 215 mg (1.50 mmol)、N, N, N', N'', N'''-ペンタメチルジエチルトリアミンの 2 M o-キシレン溶液 1.50 ml (3.0 mmol)、メタクリル酸メチル 9.62 ml (89.9 mmol)、o-キシレン 18.9 ml を入れセプタムキャップを取り付けた。freeze pump and thaw 法により、溶液に溶解した酸素を除去した均一溶液 (A) を調製した。別の脱気窒素置換された 100 ml シュレンクフラスコに実施例 1 で調製したポリマー (2-ブロモイソ酪酸基修飾 PE) 1.50 g (1.50 mmol の修飾基を有す) を入れ、セプタムキャップを取り付けた。このシュレンクに、前述の溶液 (A) を移液し、120℃に昇温し、5時間反応させた。反応混合物を室温に冷却した後、メタノール約 5 ml を加え反応を停止させ、更に、500 ml のメタノールに注ぎ一晩攪拌した。析出したポリマーをガラスフィルターで濾別し、ポリマーを 80℃、15 Torr の減圧条件下で 10 時間乾燥させた。¹H-NMR 測定より 79.1 wt % のメタクリル酸メチル重合体を有す分岐型極性基含有オレフィン共重合体 (PE-g-PMMA-2) を得た。

【0040】

〔実施例 3〕

(PE-g-PSの製造)

脱気窒素置換された 100 ml シュレンクフラスコに塩化銅 (I) 215 mg (1.50 mmol)、N, N, N', N'', N'''-ペンタメチルジエチルトリアミンの 2 M o-キシレン溶液 1.50 ml (3.0 mmol)、スチレン 10.3 ml (89.9 mmol)、o-キシレン 18.2 ml を入れセプタムキャップを取り付けた。freeze pump and thaw 法により、溶液に溶解した酸素を除去した均一溶液 (A) を調製した。別の脱気窒素置換された 100 ml シュレンクフラスコに実施例 1 で調製したポリマー (2-ブロモイソ酪酸基修飾 PE) 1.50 g (1.50 mmol の末端修飾基を有す) を入れ、セプタムキャップを取り付けた。このシュレンクに、前述の溶液 (A) を移液し、120℃に昇温し、5時間反応さ

せた。反応混合物を室温に冷却した後、メタノール約5mlを加え反応を停止させ、更に、500mlのメタノールに注ぎ一晩攪拌した。析出したポリマーをガラスフィルターで濾別し、ポリマーを80℃、15 Torrの減圧条件下で10時間乾燥させた。¹H-NMR測定より85.6wt%のスチレン共重合体を有する分岐型極性基含有オレフィン共重合体(PE-g-PS)を得た。

【0041】

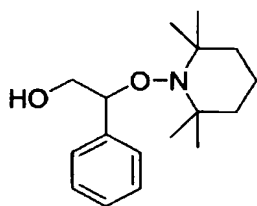
〔実施例4〕

(TEMPO修飾エチレンブテン共重合体(TEMPO-EBR)の調製)

無水マレイン酸グラフト化エチレンブテン共重合体(MAH-EBR) ($M_w = 102000$, エチレン:ブテン(モル比) = 80:20、グラフト化率0.75wt%) 10gを、脱気窒素置換された1L2口ナスフラスコに入れ、下記TEMPO修飾下記化合物X 0.21g (0.76mmol) 乾燥トルエン500ml、p-トルエンスルホン酸一水和物20mgをそれぞれ添加し、80℃に昇温し、6時間加熱攪拌した。反応液をメタノール2Lに注ぎ析出したポリマーをガラスフィルターで濾過した。このとき、ガラスフィルター上のポリマーをメタノール100mlで3回洗浄した。ポリマーを60℃、15 Torrの減圧条件下で10時間乾燥させた。¹H-NMRの結果、無水マレイン酸基の87%が下記化合物Xとエステル化反応し、結合したポリマー(TEMPO-EBR)を得た。

【0042】

【化8】



・・・(化合物X)

【0043】

(EBR-g-PSの製造)

メカニカルスターラーを取り付け脱気窒素置換された200ml 3口フラスコに、上記で得られたポリマー5.0g (0.33mmolの末端修飾基を有す)

を入れ、 α -キシレン 70 ml、スチレンモノマー 6.5 ml を入れ、120℃に昇温した。12時間攪拌を続けた後、室温に戻し、反応液をメタノール 1 L に注いだ。析出したポリマーをガラスフィルターで濾別し、ポリマーを 80℃、15 Torr の減圧条件下で 10 時間乾燥させた。 $^1\text{H-NMR}$ 測定より 42 wt % のスチレン共重合体を有す分岐型極性基含有オレフィン共重合体 (EBR-g-PS) を得た。

【0044】

【発明の効果】

本発明に係る分岐型極性基含有オレフィン共重合体は、分岐部にラジカル重合によって得られるセグメントを持ち、金属、極性樹脂などの極性物質との接着性、相溶性、柔軟性に優れる。

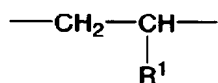
【書類名】 要約書

【要約】

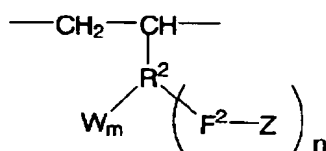
【課題】 金属または極性樹脂との接着性や相溶性などに優れ、特に分岐部分に様々な官能基を含む極性基含有オレフィン共重合体、およびその効率的な製造方法を提供すること。

【解決手段】 下記一般式（１）で表される構成単位（Ａ）と、下記一般式（２）で表される構成単位（Ｂ）および下記一般式（３）で表される構成単位（Ｃ）から選ばれる少なくとも一種の構成単位、を含むことを特徴とする分岐型極性基含有オレフィン共重合体；

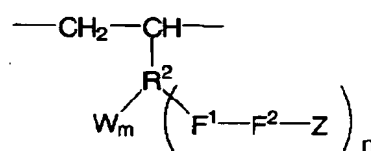
【化１】



(1)



(2)



(3)

（上式中、 R^1 は水素原子または炭素原子数1～18の炭化水素基を示し、 R^2 は炭素原子数1～18の脂肪族もしくは芳香族の炭化水素基を示し、 F^1 はヘテロ原子またはヘテロ原子を含む基を示し、 F^2 は不飽和基を含む基を示し、 Z はラジカル重合によって得られる重合体セグメントを示し、 W はアルコール性水酸基、フェノール性水酸基、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、酸無水物基、アミノ基等を示し、 n は1～3の整数、 m は0、1または2であり、 n が2または3のとき Z は互いに同一でも異なってもよく、 m が2のとき W は互いに同一でも異なってもよく、 W は R^1 の同一または異なる原子に環状構造で結合していても良い。）

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 9 8 4 2 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 8 7]

1. 変更年月日

1 9 9 7 年 1 0 月 1 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

氏 名

三井化学株式会社